

# Tema 1

## Introducción

Revisión de nomenclatura de hidrocarburos. Estructura y nomenclatura de grupos funcionales. Principales tipos de reacciones orgánicas. Mecanismos de reacción. Rupturas homolíticas y heterolíticas. Intermedios de reacción. Estructura y estabilidad relativa de radicales libres, carbocationes y carbaniones. Reactivos electrófilos y nucleófilos.



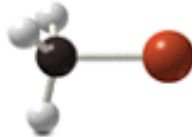
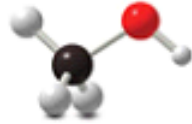

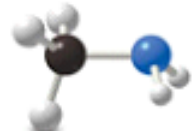


# Compuestos orgánicos: criterios de clasificación

- Recuerde:
- Un **grupo funcional** es un átomo o grupo de átomos con unas propiedades químicas y físicas características. Estas características estructurales determinan la geometría de la molécula, sus propiedades físicas y su reactividad química.
- El **grupo funcional** es la parte de la molécula responsable de su comportamiento químico.

Los compuestos orgánicos se clasifican según el **grupo funcional** que esté presente en su molécula



# Grupos funcionales con enlace C–heteroátomo sencillo

Haluro de alquilo	$\text{R}-\ddot{\text{X}}:$ <p>(X=F, Cl, Br, I)</p>	$\text{CH}_3-\ddot{\text{Br}}:$		-X
Alcohol	$\text{R}-\ddot{\text{O}}\text{H}$	$\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}\text{H}$		-OH
Eter	$\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$	$\text{CH}_3-\ddot{\text{O}}-\text{CH}_3$		-OR
Amina	$\text{R}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \text{ o}$ $\text{R}_2\ddot{\text{N}}\text{H} \text{ o } \text{R}_3\ddot{\text{N}}$	$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$		-NH <sub>2</sub>
Tiol	$\text{R}-\ddot{\text{S}}\text{H}$	$\text{CH}_3-\ddot{\text{S}}\text{H}$		-SH
Sulfuro	$\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$	$\text{CH}_3-\ddot{\text{S}}-\text{CH}_3$		-SR



# Grupos funcionales con doble enlace C=O

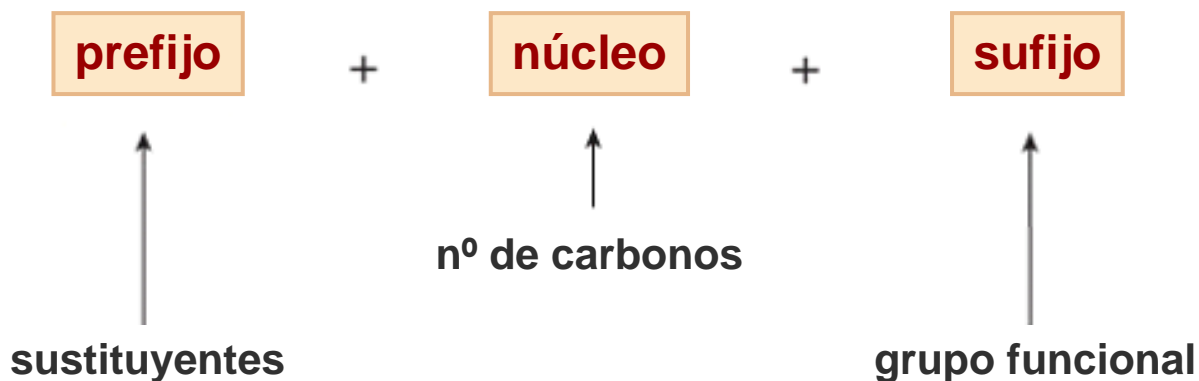
Aldehído	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$		C=O
Cetona	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$		C=O
Acido carboxílico	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \end{array}$		-COOH
Ester	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{O}}\text{CH}_3 \end{array}$		-COOR
Amida	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{N}}\text{H} \text{ (o R)} \\ \text{H} \text{ (o R)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \end{array}$		-CONH <sub>2</sub> , -CONHR, o -CONR <sub>2</sub>
Cloruro de ácido	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\ddot{\text{Cl}}: \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{:O:} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\ddot{\text{Cl}}: \end{array}$		-COCl



# Nomenclatura de compuestos orgánicos

El nombre de todas las moléculas orgánicas consta de tres partes:

1. Un **núcleo** que indica el número de carbonos de la cadena que contiene el grupo funcional más importante o principal.
2. Un **sufijo** que indica el grupo funcional principal.
3. Un **prefijo** que identifica el tipo, la localización y el número de sustituyentes unidos a la cadena principal.



# Nomenclatura de los compuestos con grupos funcionales

## Grupos Principales

Grupo	Fórmula	Sufijo	Prefijo
Acido carboxílico	R-COOH	Ac. Alcano <b>oico</b> Cicloalcano <b>carboxílico</b>	<b>Carboxi-</b>
Acido sulfónico	R-SO <sub>3</sub> H	Ac. Alcano <b>sulfónico</b>	<b>Sulfo-</b>
Anhidrido de ácido	R-CO-O-CO-R'	<b>Anhidrido</b> alcano <b>oico</b>	-
Ester	R-CO-OR'	Alcano <b>oato</b> de <b>alquilo</b> Cicloalcano <b>carboxilato</b> de <b>alquilo</b>	(- <u>O</u> -CO-R) Alcano <b>iloxi-</b> Cicloalquil <b>carboniloxi-</b>
Haluro de ácido	R-CO-X	<b>Halogenuro</b> de alcano <b>oilo</b> <b>Halogenuro</b> de cicloalcano <b>carbonilo</b>	<b>Halocarbonil-</b>



# Grupos Principales

Grupo	Fórmula	Sufijo	Prefijo	
Amida	$R-\text{CO}-\text{NH}_2$ ( $R_2$ )	Alcan <b>amida</b>  Cicloalcano <b>carboxamida</b>	(- <u>N</u> R-CO-R) Alcan <b>amido</b> -  Cicloalcano <b>carboxamido</b> -	(- <u>C</u> O-N) Carbamoil-
Sulfonamida	$R-\text{SO}_2-\text{NH}_2$ ( $R_2$ )	Alcano <b>sulfonamida</b>	(- <u>N</u> R-SO <sub>2</sub> -R) Alcano <b>sulfonamido</b> -	(- <u>S</u> O <sub>2</sub> -N) sulfamoil
Nitrilo	R-CN	Alcano <b>nitrilo</b>  Cicloalcano <b>carbonitrilo</b>		<b>Ciano</b> -
Aldehído	R-CO-H	Alcan <b>al</b> Cicloalcano <b>carbaldehido</b>		<b>Oxo-</b> o <b>Formil-</b>
Cetona	R-CO-R'	Alcan <b>ona</b>		<b>Oxo-</b>
Alcohol	R-OH	Alcan <b>ol</b>		<b>Hidroxi-</b>
Fenol	Ar-OH	<b>Fenol</b>		<b>Hidroxi-</b>
Tiol	R-SH	Alcano <b>tiol</b>		<b>Mercapto-</b>



## Grupos Principales

Grupo	Fórmula	Sufijo	Prefijo
Amina	$R-NH_2$ ( $R_2$ )	Alcan <b>amina</b>	<b>Amino-</b>
Imina	$R-C=N-R'$	Alcan <b>imina</b>	<b>Imino-</b>
Alqueno	$-C=C-$	Alqu <b>eno</b>	Alqu <b>enil-</b>
Alquino	$-C\equiv C-$	Alqu <b>ino</b>	Alqu <b>inil-</b>
Alcano	R-H	Alca <b>no</b>	Alqu <b>il-</b>

## Grupos Subordinados

Eter	$R-O-R'$	-	<b>Alcoxi-</b>
Sulfuro	$R-S-R'$	-	<b>Alquiltio-</b>
Derivado halogenado	$R-X$	-	<b>Halo-</b>
Nitrocompuesto	$R-NO_2$	-	<b>Nitro-</b>
Azida	$R-N_3$	-	<b>Azido-</b>





# Nomenclatura de compuestos orgánicos.

## Reglas para escoger la cadena principal

1. Debe contener el grupo principal el mayor número de veces
2. Debe tener la mayor longitud
3. Debe contener el mayor número de insaturaciones prescindiendo de considerar si son dobles o triples enlaces
4. Debe contener el mayor número de dobles enlaces
5. Debe tener los localizadores más bajos posibles para los grupos principales
6. Debe tener los localizadores más bajos posibles para los enlaces múltiples
7. Debe tener los localizadores más bajos posibles para los dobles enlaces
8. Debe tener el mayor número de sustituyentes citados como prefijos

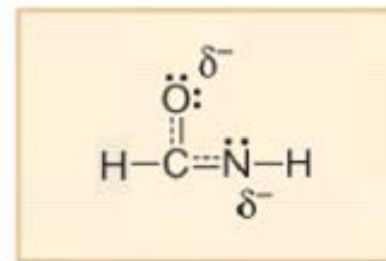


# Resonancia

- Algunas moléculas no se pueden representar sólo con una estructura de Lewis.



Estructuras resonantes



Híbrido de resonancia

Las **estructuras resonantes** son estructuras de Lewis que tienen la misma conectividad pero difieren en la localización de los pares de electrones.



# Resonancia

**Regla [1]:** Las estructuras de resonancia son imaginarias, no reales.

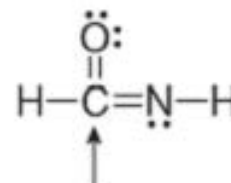
**Regla [2]:** Las formas resonantes sólo difieren en la posición de los enlaces múltiples y en la de los electrones no enlazantes. El lugar que ocupan los átomos y los enlaces sencillos siempre es el mismo.



**Regla [3]:** Las estructuras de resonancia deben tener el mismo número de electrones apareados y desapareados.

**Regla [4]:** Las estructuras de resonancia deben ser estructuras de Lewis válidas. El hidrógeno debe tener dos electrones a su alrededor y los elementos del segundo periodo ocho.

**Regla [5]:** A mayor número de estructuras resonantes mayor estabilidad de la molécula.

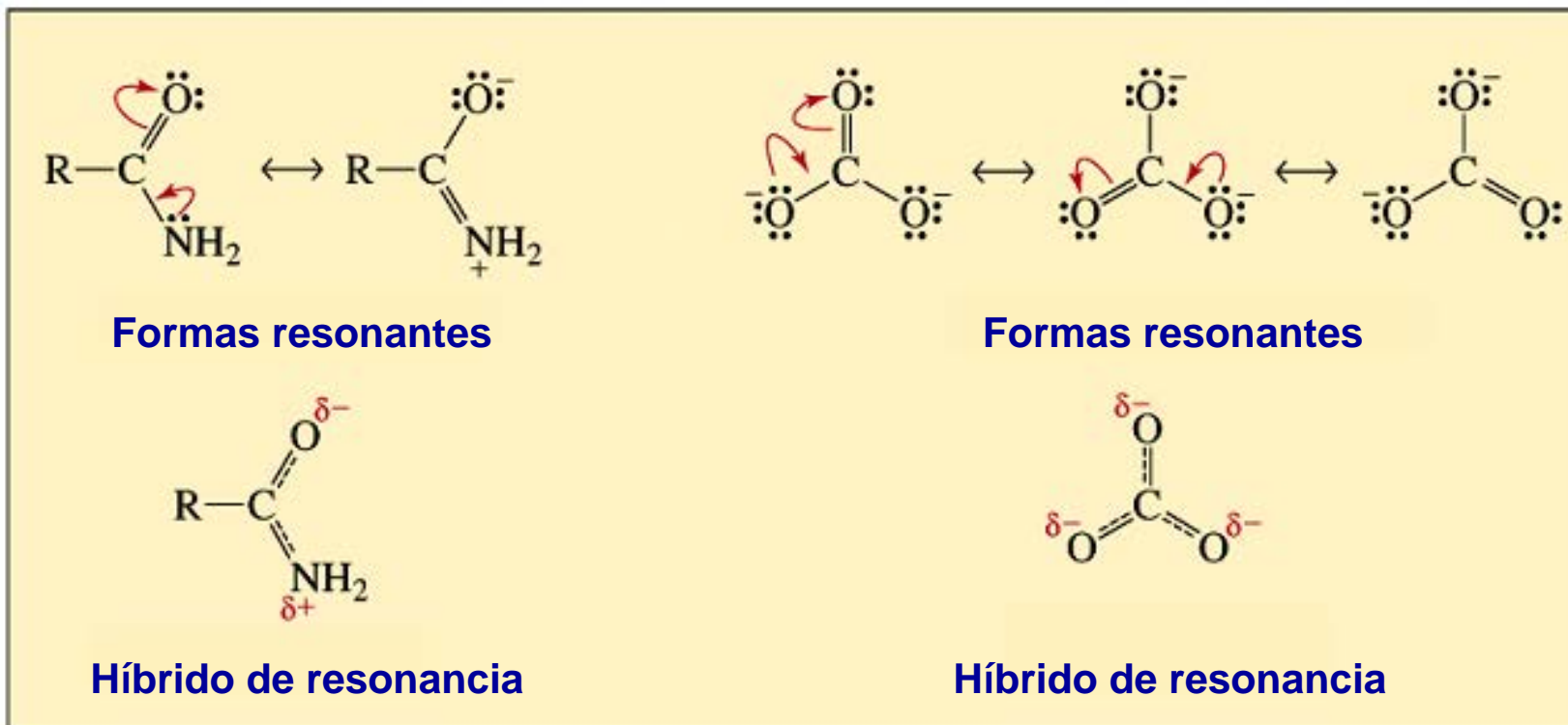


estructura no válida  
el C tiene 10 e<sup>-</sup> a su alrededor



# Resonancia

Ejemplos:



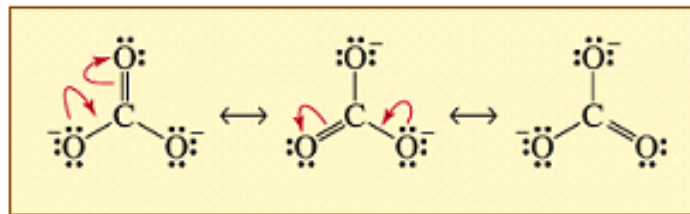
Recuerde:

- Las estructuras de resonancia no están en equilibrio.
- Las estructuras de resonancia no son isómeros.

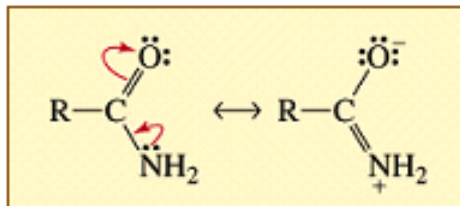


# Resonancia

- El híbrido de resonancia es un promedio de todas las estructuras de resonancia.
- Si todas las estructuras de resonancia son iguales, todas ellas contribuyen del mismo modo al híbrido.

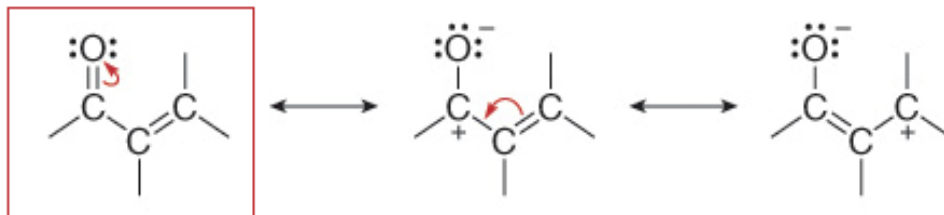


- Si existen estructuras de resonancia distintas, la contribución de cada una de ellas al híbrido será diferente.

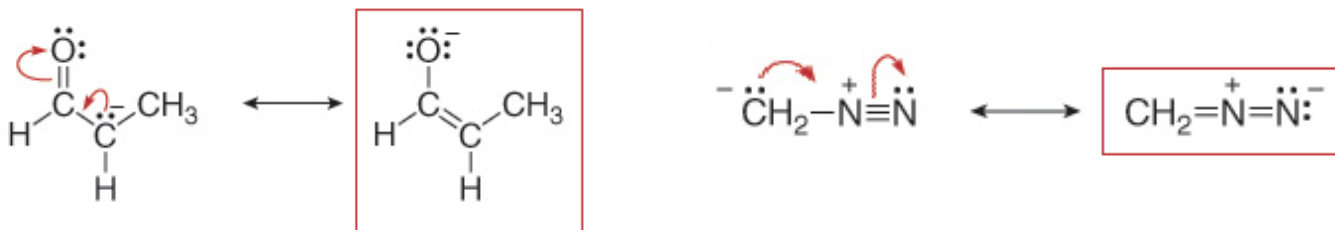


# Criterios para determinar la importancia relativa de las formas resonantes

- [1] Una estructura será más estable cuanto mayor sea el nº de enlaces formales que posea. Las estructuras iónicas con separación de cargas son generalmente más inestables que las no cargadas



- [2] Entre dos estructuras con separación de cargas y en igualdad de otras condiciones, será más importante la estructura con la carga negativa sobre el átomo más electronegativo



- [3] Las estructuras que poseen 8 electrones en todos sus átomos (excepto el hidrógeno que serán 2) son especialmente estables, aunque ello suponga la aparición de carga positiva en un átomo electronegativo

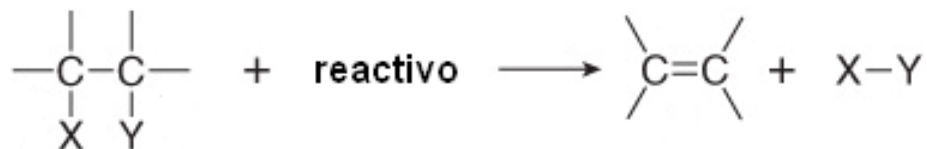


# Principales tipos de reacciones orgánicas

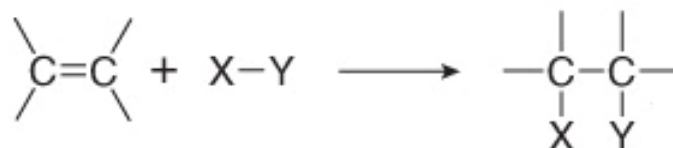
- Sustitución:



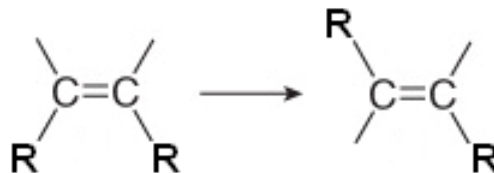
- Eliminación:



- Adición:



- Reordenamiento:



# Mecanismos de reacción

- Los mecanismos de reacción describen detalladamente como ocurre una reacción.
- Las reacciones que ocurren en una sola etapa se denominan concertadas.



- Las reacciones por pasos implican más de una etapa..





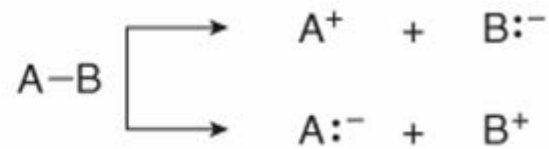
# Ruptura homolítica y heterolítica

- Todas las reacciones químicas implican ruptura y formación de enlaces.
- Existen dos formas de romper un enlace covalente: de modo simétrico (**ruptura homolítica** o **radicalaria**) o asimétrico (**ruptura heterolítica**)

Ruptura homolítica



Ruptura heterolítica



# Mecanismos de reacción

- Para determinar el mecanismo de una reacción hay que estudiar su **termodinámica** (estudia los cambios de energía que ocurren en una reacción ) y su **cinética** (estudia la variación de la velocidad de la reacción bajo diferentes condiciones y concentraciones de reactivos).

## Termodinámica



$K_{\text{eq}} > 1$ ; equilibrio desplazado hacia los productos.

$K_{\text{eq}} < 1$ ; equilibrio desplazado hacia los reactivos.

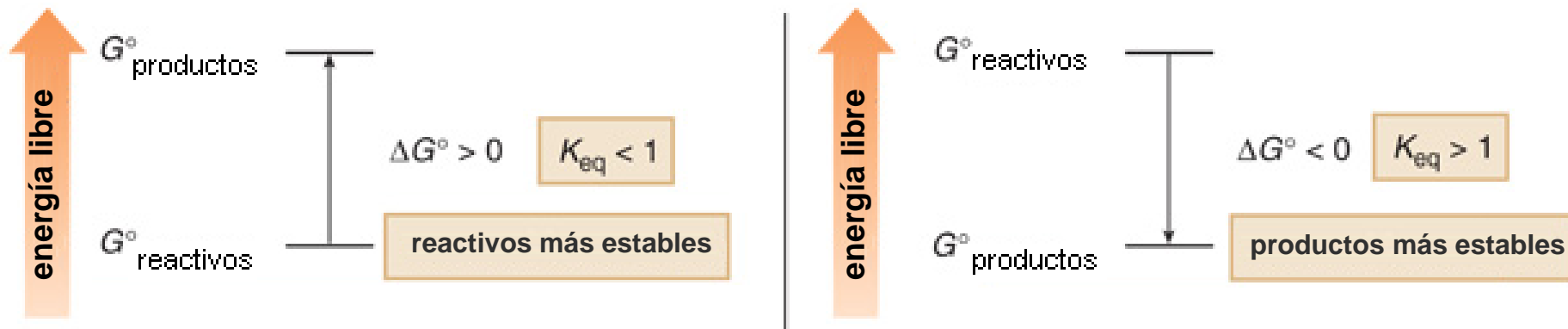


# Mecanismos de reacción

## Termodinámica

- La variación de **energía libre de Gibbs**,  $\Delta G^0$ , es la diferencia de energía entre reactivos y productos en su conjunto.

$$\Delta G^0 = G^0_{\text{productos}} - G^0_{\text{reactivos}}$$



$$\Delta G^0 = -2,303 RT \log K_{\text{eq}}$$

$R = 1,987 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$ , cte de los gases  
 $T = \text{temperatura en grados Kelvin}$

Variación de energía

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

cambio en la  
energía de los  
enlaces

cambio  
en el  
desorden

# Mecanismos de reacción

## Cinética

- La **cinética** es el estudio de la velocidad de las reacciones químicas y de los factores que influyen en ella.



constante de  
velocidad

$$\text{velocidad} = k_r [\text{reactivos}]$$

concentración de reactivos

Ecuación de  
Arrhenius

$$k_r = Ae^{-E_a/RT}$$

$A$  = factor de frecuencia

$E_a$  = energía de activación

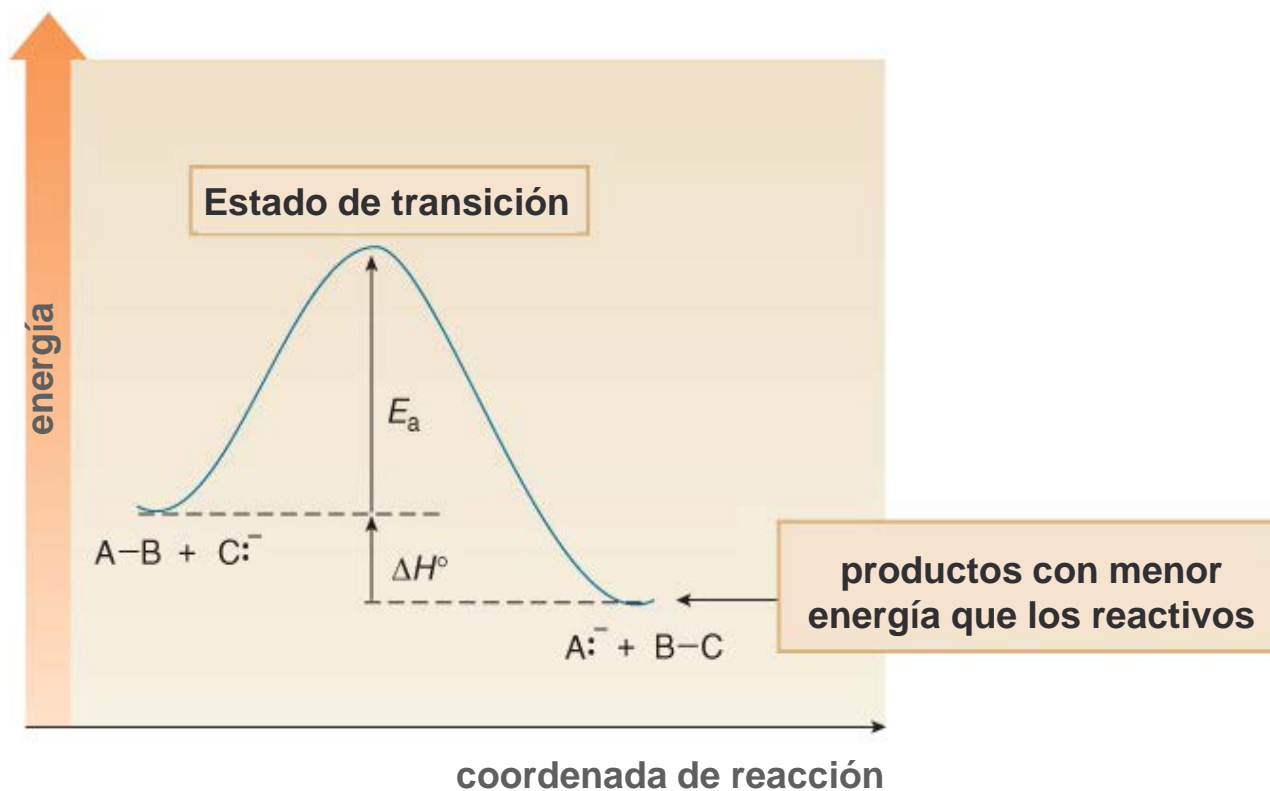
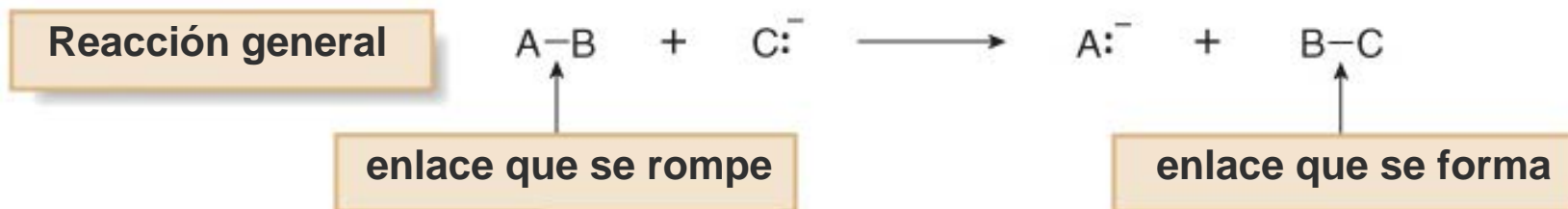
$R$  = constante universal de los gases

$T$  = temperatura absoluta (Kelvin)



# Mecanismos de reacción

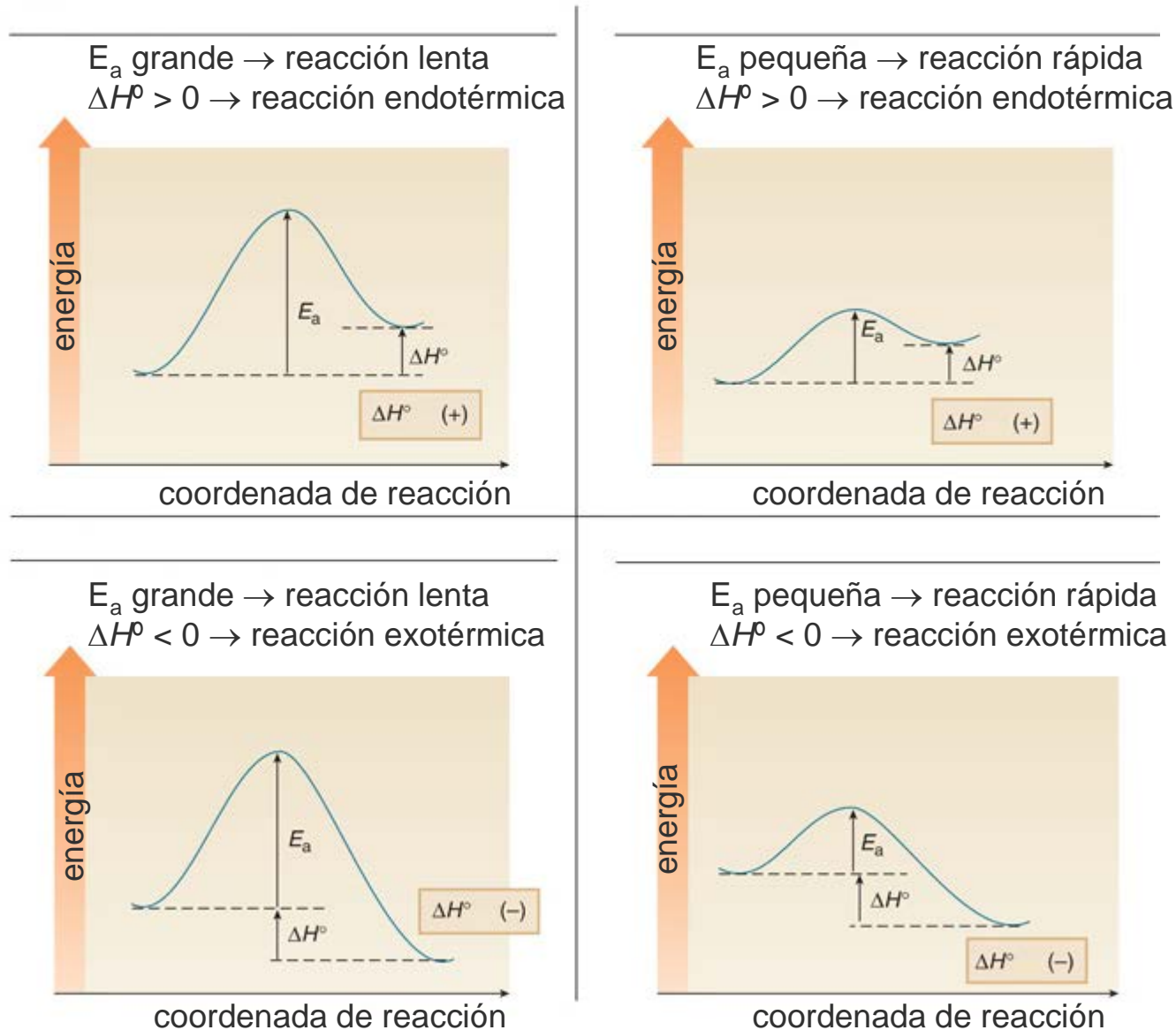
Diagramas de energía para una reacción concertada:



# Mecanismos de reacción

Algunos **diagramas de energía**

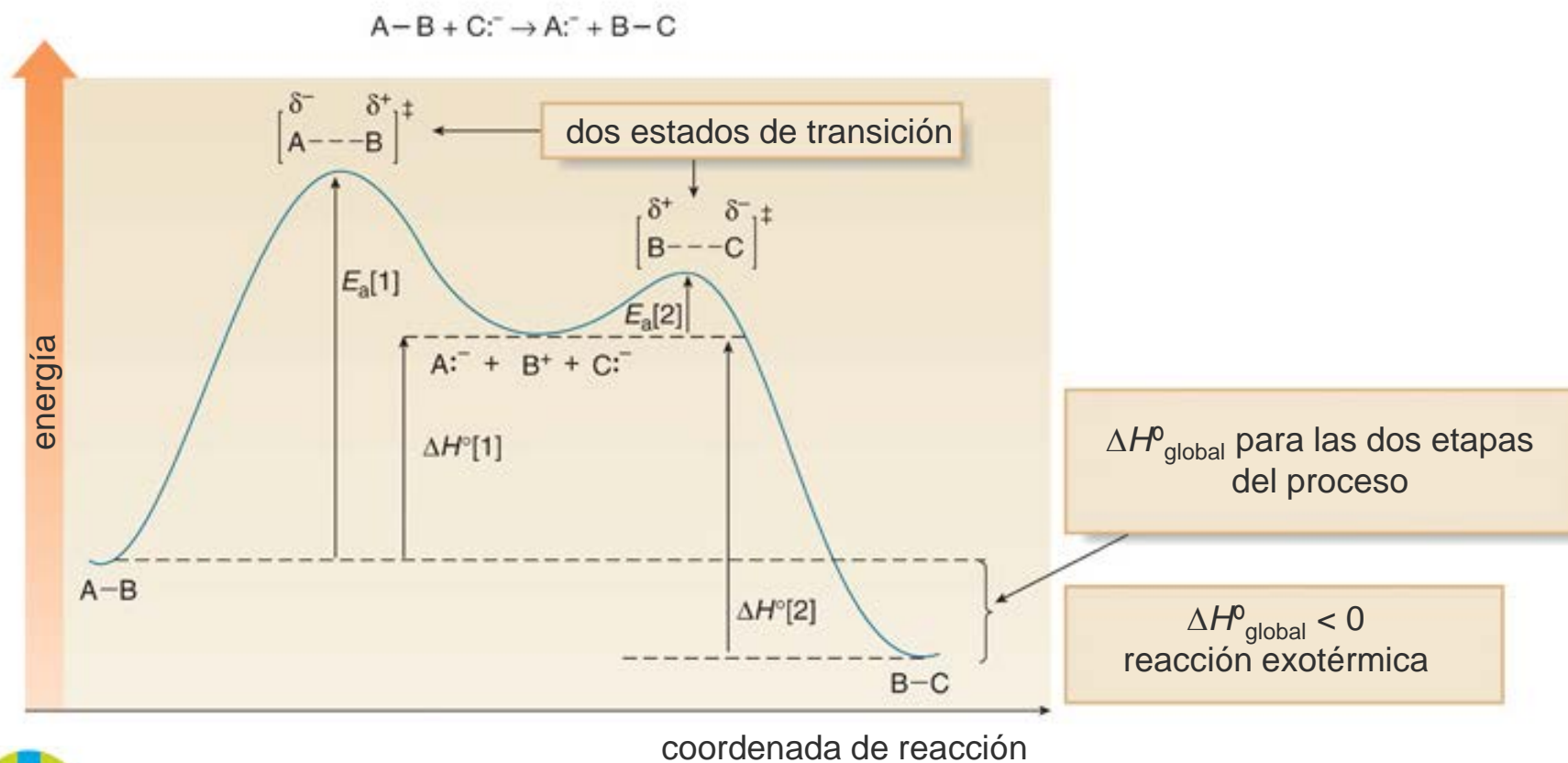
representativos:



# Mecanismos de reacción

Diagrama de energía completo de una reacción en dos etapas:

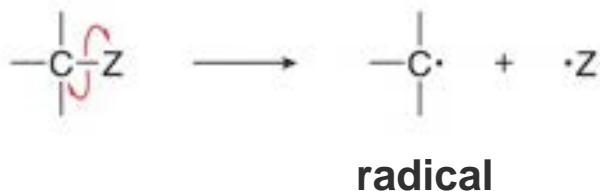
- Reactivos → estado de transición → intermedios
- Intermedios → estado de transición → productos



# Intermedios de reacción

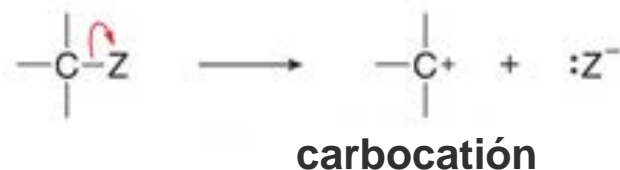
- Tanto la **homolisis** como la **heterolisis** requieren energía.

**homolisis**



Los radicales son intermedios en las reacciones radicalarias

**heterolisis**



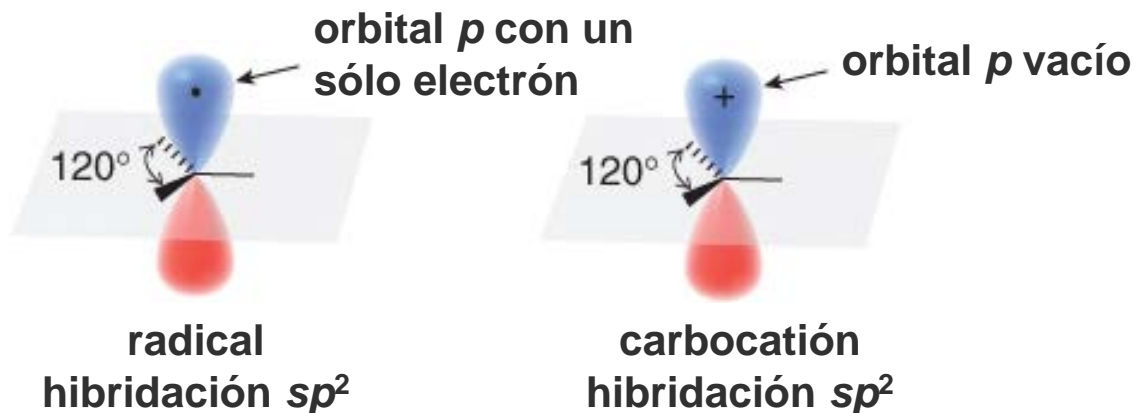
Los iones son intermedios en las reacciones polares



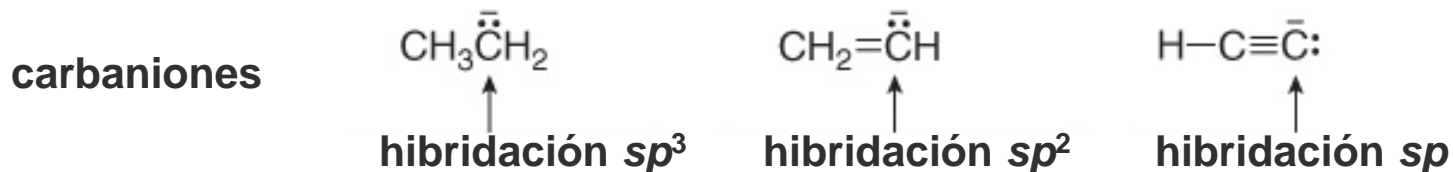


# Estructura y estabilidad relativa de radicales libres, carbocationes y carbaniones

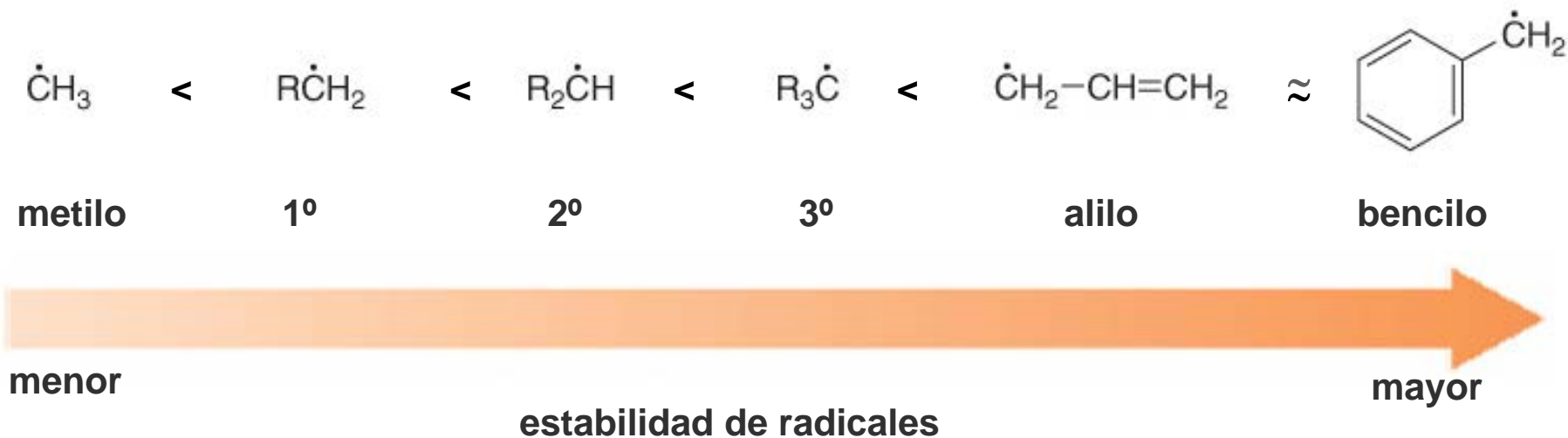
- Los radicales libres y los carbocationes presentan una geometría trigonal plana.
- Ambos intermedios son electrófilos porque contienen un carbono deficiente en electrones.



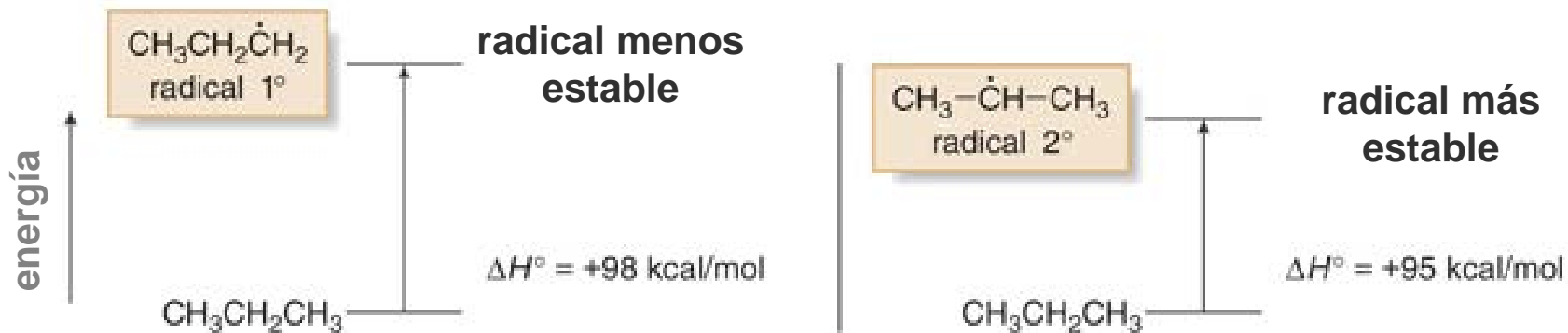
- Los carbaniones son nucleófilos porque contienen un carbono con un par de electrones y una carga negativa.



# Estructura y estabilidad relativa de radicales libres

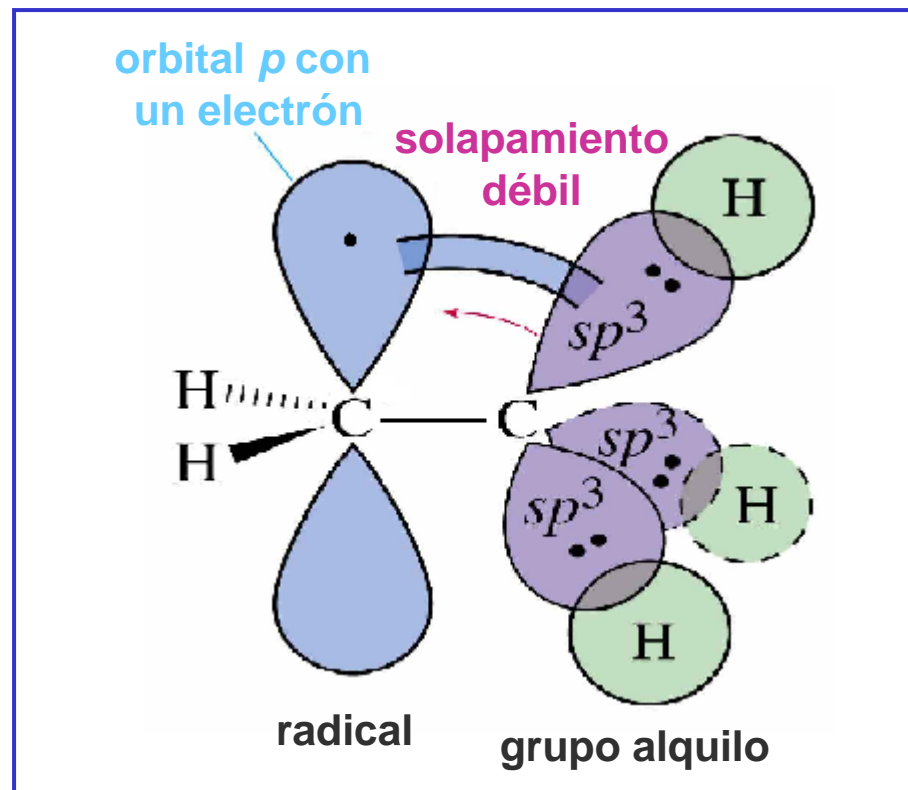


## Estabilidad relativa de radicales primarios y secundarios

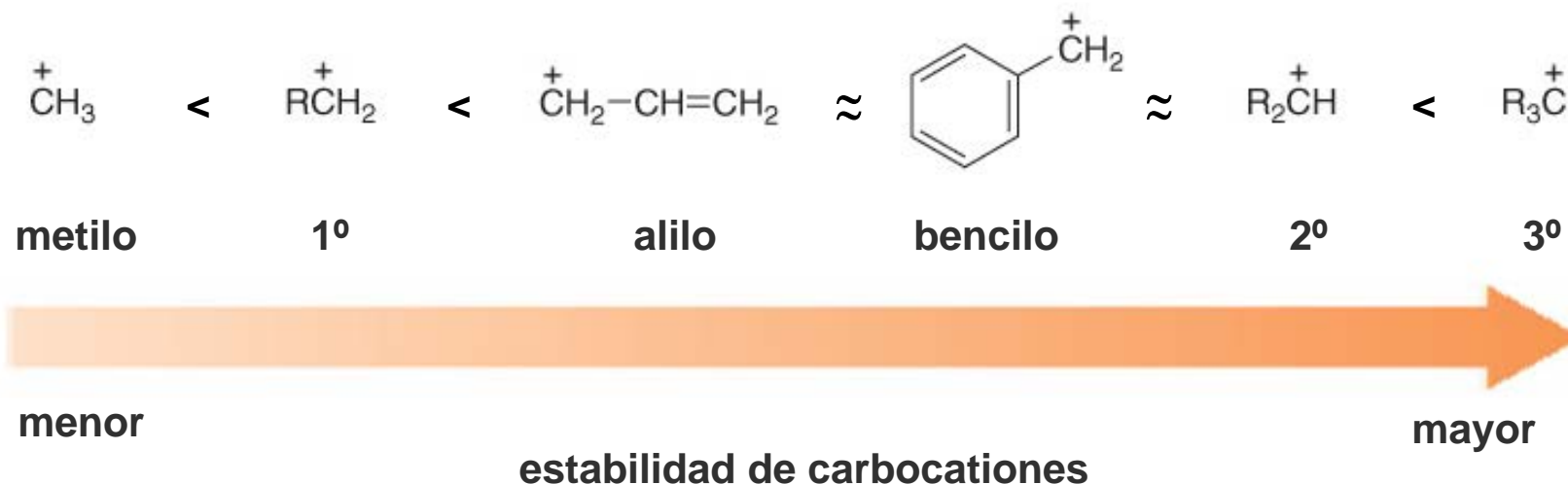


# Estructura y estabilidad relativa de radicales libres

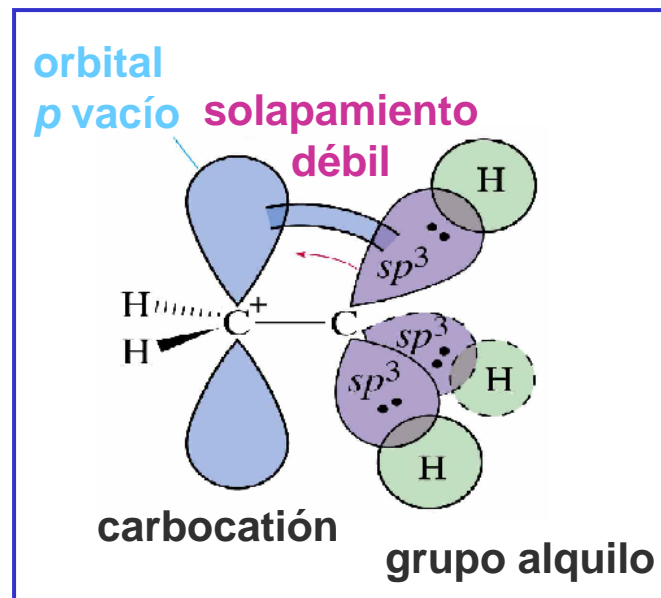
**Hiperconjugación:** deslocalización del par de electrones enlazante mediante solapamiento con el orbital  $p$  parcialmente ocupado



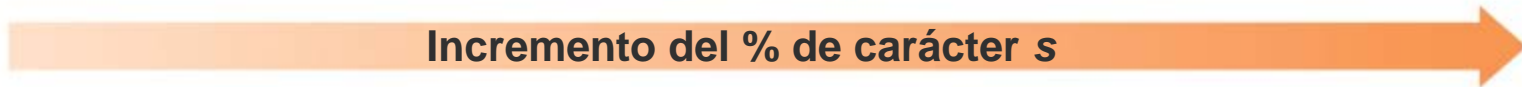
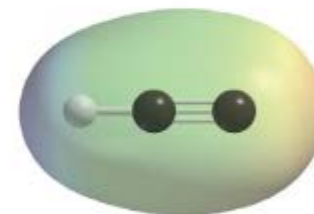
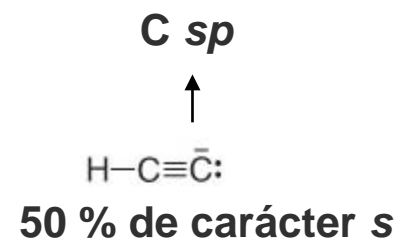
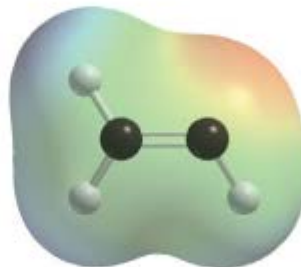
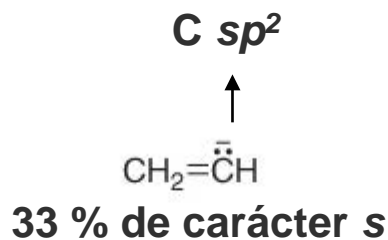
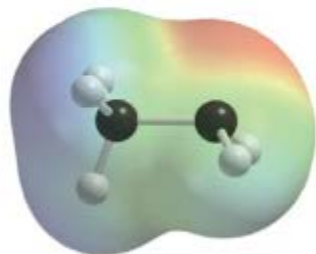
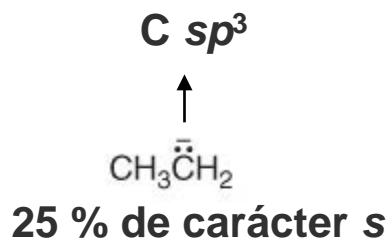
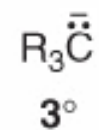
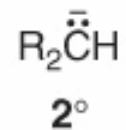
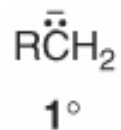
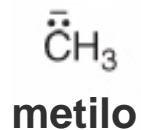
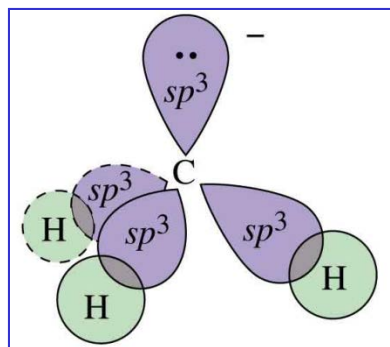
# Estructura y estabilidad relativa de carbocationes



- Los sustituyentes alquilo estabilizan el carbocatión a través de dos vías:
  - Por efecto inductivo
  - Por hiperconjugación:



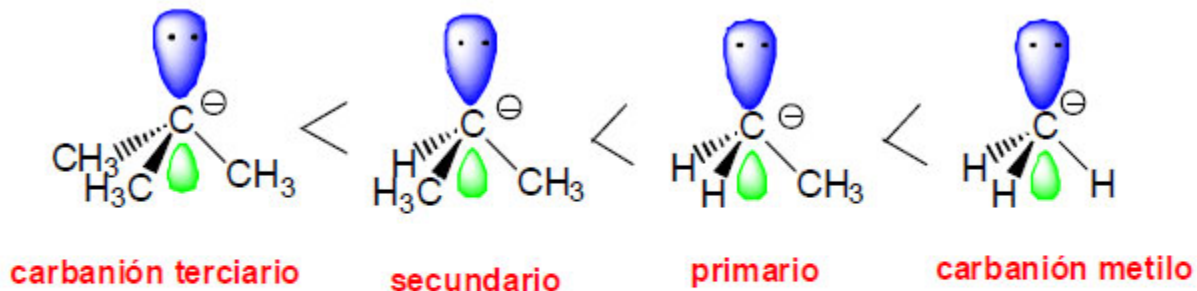
# Estructura y estabilidad relativa de carbaniones



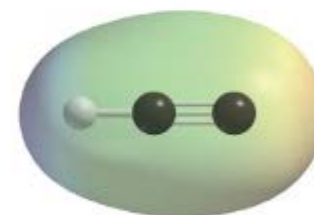
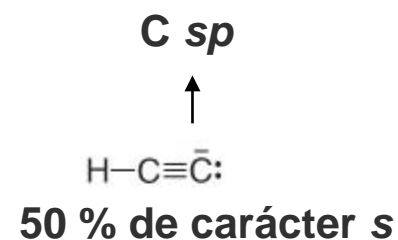
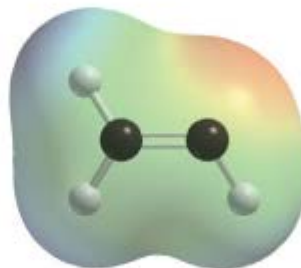
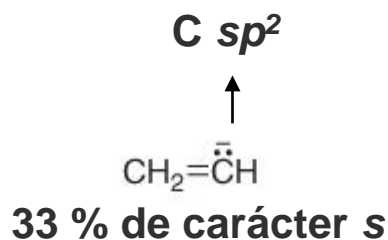
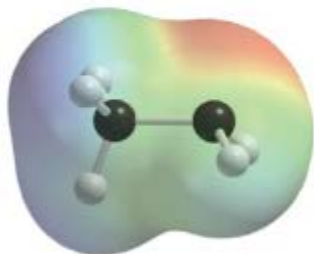
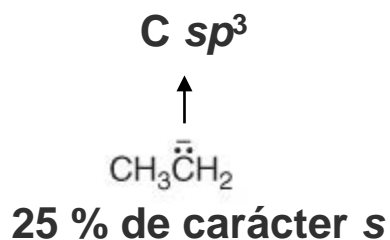
Aumento de la estabilidad



# Estructura y estabilidad relativa de carbaniones



aumento de la estabilidad de los carbaniones con la disminución de la sustitución



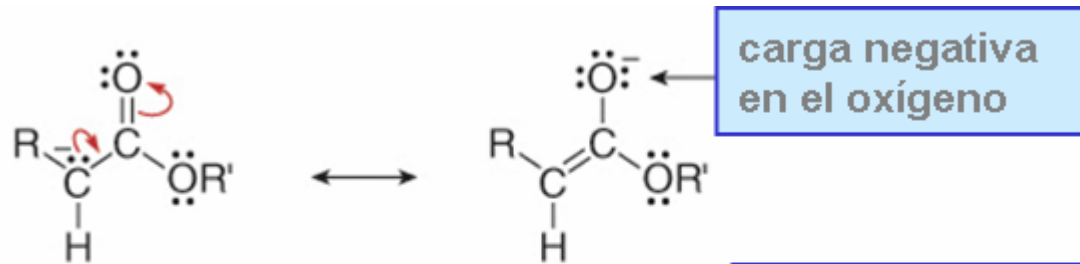
Incremento del % de carácter s

Aumento de la estabilidad

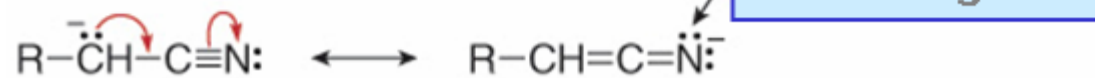


# Estructura y estabilidad relativa de carbaniones

- La estabilidad de los carbaniones está notablemente aumentada cuando están conjugados con enlaces múltiples Carbono-Heteroátomo:

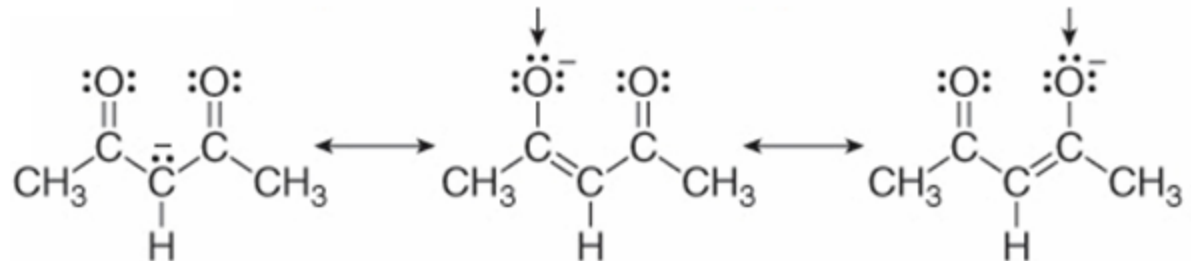


enolato estabilizado por resonancia



carbanión estabilizado por resonancia

carga negativa deslocalizada en dos oxígenos diferentes



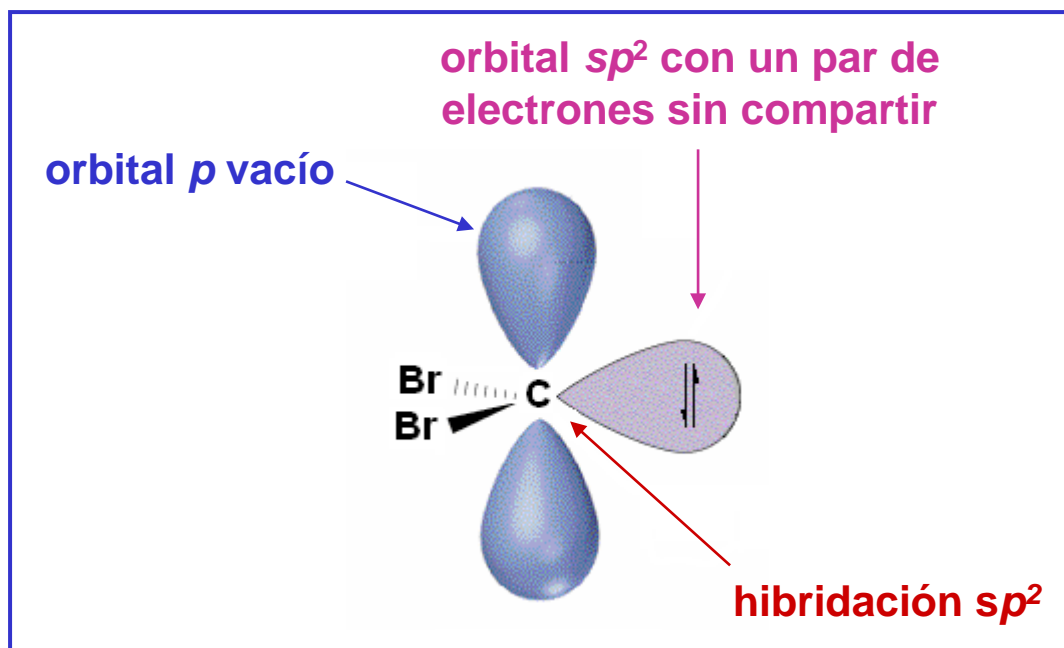
tres estructuras resonantes

carbanión estabilizado por resonancia



## Estructura de carbenos

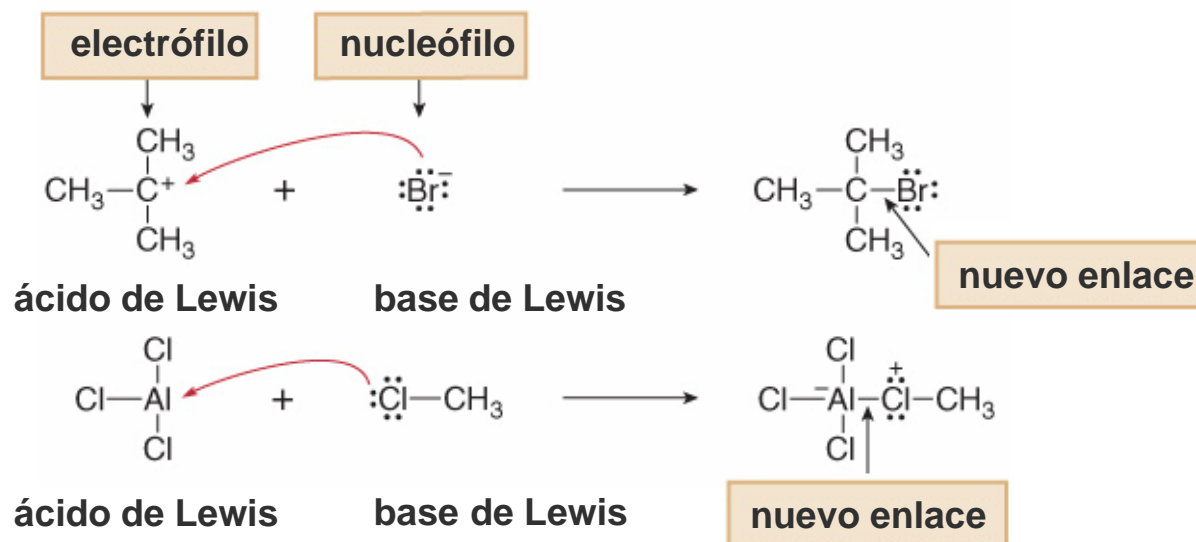
- Los carbenos son intermedios altamente reactivos con un carbono neutro con hibridación  $sp^2$  y un orbital  $p$  vacío.
- Pueden comportarse como electrófilos y como nucleófilos.





## Reactivos electrófilos y nucleófilos

- Los **electrófilos** son especies (moléculas o iones) que tienen afinidad por los electrones y que disponen de orbitales capaces de aceptar pares de electrones. Los **nucleófilos** son especies ricas en electrones que tienen “afinidad por los núcleos” a los que pueden ceder pares de electrones.



- Los **electrófilos** son ácidos de Lewis.
- Si una base de Lewis reacciona con un electrófilo que no es un protón se dice que está reaccionando como un **nucleófilo**.

